

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-149286

(43)Date of publication of application : 25.06.1991

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/66

C09K 11/86

(21)Application number : 02-219888

(71)Applicant : AGFA GEVAERT NV

(22)Date of filing : 20.08.1990

(72)Inventor : DE JAEGER NIKOLAAS CYRIEL  
MCALLISTER WILLIAM A

(30)Priority

Priority number : 89 401102 Priority date : 01.09.1989 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF PHOSPHOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To well mix fine particulate raw materials of a phosphor prior to firing by making at least one of the materials present as a sol and homogeneously mixing the sol with the rest of the materials.

CONSTITUTION: In the process for producing a phosphor by firing a mixture of the raw materials of the phosphor, the mixture is prep'd. by a process comprising the step of mixing the raw materials in the state of fine particles in an aq. medium while causing at least one of the raw materials to exist as a sol, the step of converting the sol into a gel while homogeneously mixing the sol with other raw materials, and the step of drying the gel to form a xerogel. Pref. the sol is one of colloidal silica pref. having an average particle size of 70 nm or lower and a specific surface area of 40 m<sup>2</sup>/g or higher.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-149286

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 11/08  
11/66  
11/86

識別記号

CPG B

庁内整理番号

7043-4H  
7043-4H  
7043-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 りん光体の製造方法

⑯ 特 願 平2-219888

⑰ 出 願 平2(1990)8月20日

優先権主張 ⑱ 1989年9月1日 ⑲ 米国(US) ⑳ 401102

㉑ 発 明 者 ニコラス・シリエ ベルギー国ベ 2540 オープ、オーベルエード 35  
ル・ド・ジャエジェ

㉒ 発 明 者 ウィリアム・エー・マ アメリカ合衆国ニュージャージー州07961、コンベント、  
ツカリストー スタ、フrintロツク、ラン 4

㉓ 出 願 人 アグファ・ゲヴェル ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27  
ト・ナムロゼ・ベン  
ノートチャップ

㉔ 代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 りん光体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. りん光体の原材料の混合物を焼成すること  
によつてりん光体を製造する方法において、前  
記混合物を焼成する前に、

(i) 微粒子化状態で水性媒体中でりん光体の原材  
料を混合し、この間前記材料の少なくとも1  
種をゾルとして存在せしめ、

(ii) ゾルを他の微粒子化原材料と均質混合しなが  
らゾルをゲルに変換し、

(iii) ゲルを乾燥してキセロゲルを形成する  
工程を行うことを特徴とする方法。

2. 前記ゾルがコロイドシリカのゾルである請  
求項1記載の方法。

3. 前記ゾルにおいて、コロイドシリカが70  
nmより小さい平均粒度及び少なくとも40 ml/g  
の比表面積を有する請求項2記載の方法。

4. コロイドシリカを、けい酸エステルの加水  
分解によつてりん光体成分混合物中でその場で

製造する請求項2記載の方法。

5. キセロゲルを形成するための乾燥を110  
～140℃の温度で行う請求項1～4の何れか  
1項記載の方法。

6. キセロゲル状態でのりん光体成分の焼成を  
二段階で行い、第一段階においては400～  
500℃の温度で、第二段階においては700  
～800℃の温度で行う請求項1～5の何れか  
1項記載の方法。

7. 活性剤イオンの幾らかを低酸化状態に還元  
しなければならぬ場合においては焼成を還元性  
ガス雰囲気中で行う請求項1～6の何れか1項  
記載の方法。

8. 焼成を、0.2～5容量%の量で水素を含有  
する窒素-水素雰囲気下で行う請求項7記載の  
方法。

9. ホスト金属化合物と活性剤金属化合物とを、  
工程(i)で水性媒体に加える前に、前もつてそれ  
らを炭酸塩として共沈澱することによつて予備  
混合する請求項1～8の何れか1項記載の方法。

( 1 )

( 2 )

10. 前記りん光体がけい酸塩又は混合けい酸塩-ゲルマニウム酸塩、ハロけい酸塩又は混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)であり、下記工程:

- (1) 水性媒体を用意し、
- (2) 前記媒体に、加熱したとき相当する金属酸化物に分解する塩、水酸化物及び酸化物からなる群から選択した少なくとも1種の化学構造でのCa, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn及びPbからなる群から選択したホスト金属を、そしてハロけい酸塩又は混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)を製造するときは少なくとも部分的にハロゲン化物の形で加え、
- (3) 前記媒体に、加熱したとき相当する金属酸化物に分解する塩、水酸化物、酸化物及びハロゲン化物からなる群から選択した少なくとも1種の化学構造での少なくとも1種の活性剤金属を加え、活性剤金属が $\text{Eu}^{3+}$ 及び $\text{Ce}^{3+}$ からなる群から選択した少なくとも1員で前記りん光体をドーピングするようにし、

( 3 )

物質の製造方法に関する。

ルミネセンスは物質中でのエネルギーの吸収及び可視又は近可視放射線としてのその再放出を表わす。初期励起は、電磁放射線、例えば紫外放射線、X線、ガンマ線、粒子衝撃、例えば電子もしくは中性子衝撃、機械的歪、化学反応又は熱の形であることができる(ニューヨークのジョン・ウィリー・アンド・サンズ・インコーポレイテッド発行、チャールス・キツテル著、イントロダクション・ツー・ソリッド・ステーツ・フィジクス第4版、第634頁参照)。結晶質発光固体はりん光体として知られている。一定の材料の高効率で発光する能力は、小割合で存在する特殊な不純物原子である活性剤にしばしば関係する。

走査性レーザービーム誘導ルミネセンスを利用するデジタル計算した放射線透過写真に有用な特殊なりん光体は光刺激性りん光体として知られている(雑誌「ラジオロジー」第148巻、1983年9月、第833頁~第838頁

( 5 )

- (4) 前記媒体に、ゾルの形でコロイドシリカを加えるか又は前記水性媒体中でゾルを形成させ、
- (5) 前記水性媒体中で工程(2)、(3)及び(4)の成分を均質混合し、
- (6) pHを下げることにより混合成分を含むゾルを凝結させてゲルを形成させ、
- (7) ゲルを乾燥してキセロゲルと称される乾燥生成物を形成させ、
- (8) キセロゲルを微粉砕し、それを焼成してりん光体塊体を得、冷却後粉砕して粒状りん光体材料を形成することを含む請求項1~9の何れか1項記載の方法。
11. ハロけい酸塩又は混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)を製造するとき、工程(6)でpHを、ハロゲンイオンがりん光体構造の一部を作ることができるハロゲン化水素酸で低下させる請求項10記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はりん光体、即ちルミネセンスを示す

( 4 )

参照)。

化学の側からみると、りん光体の殆どは実際には金属ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、硫化物、オキシ硫化物又はオキシ酸の金属塩であり、金属イオンのために留保した結晶格子位置の大部分を占める金属はホスト金属と称され、前記格子中に少量で存在する金属は電子励起状態にもたらしことができ、ルミネセンスに寄与し、又はルミネセンスの効率の上昇に寄与する活性剤金属と称される。

多くのりん光体は活性剤として稀土類金属イオンを含有する(O. Blasse及びA. BrilによるPhilips Technisch Tijdschrift, 1970年、第10号、第314頁~第315頁参照)。りん光体の製造方法を制御することによる結晶格子中の活性剤金属の均質分散が改良されたルミネセンスに有利に作用する。

オキシハロゲン化物系りん光体の製造に適用される良く知られている方法によれば(例えば米国特許第3617743号参照)、稀土類活

( 6 )

性剤金属及びホスト金属の酸化物を先ず  $\text{HNO}_3$  中に溶解し、修酸塩として共沈殿させ、これから焼成することによつて酸化物の均質混合物を形成し、これは臭化アンモニウムの如き多少の差はあれ容易に分解しうるハロゲン化合物と共にフラックスの存在下に加熱したときオキシハロゲン化合物に変換される。りん光体塊体を冷却した後、破碎し、洗浄し、篩過し、乾燥して、例えばX線増感スクリーンに使用するための所望の大きさのりん光体粒子を得る。

前記りん光体の製造において  $\text{BaFCl} : \text{Eu}$  りん光体の製造のための米国特許第 4 5 2 4 0 1 6 号に記載された別の方法では、等モルの  $\text{BaCl}_2$  及び  $\text{BaF}_2$ 、ユーロピウムハライド及びフラックスとしての追加量の  $\text{BaCl}_2$  を含有するスラリーの噴霧乾燥を用いている。噴霧乾燥後試料は空气中で焼成する。

成るりん光体製造においては、焼成段階での成分の混合を改良するためのフラックス成分を用いずに、混合を乾燥状態で固体成分を粉碎す

( 7 )

本発明の他の目的は以下の説明から明らかになるであろう。

本発明によれば、りん光体の原材料の混合物を焼成することによるりん光体の製造方法を提供し、この方法において、前記混合物を焼成する前に、下記工程を行う：

- (I) 微粒子化状態で水性媒体中でりん光体の原材料を混合し、この間前記材料の少なくとも1種をゾルとして存在させ、
- (II) ゾルを他の微粒子化原材料と均質に混合しながらゾルをゲルに変換し、
- (III) ゲルを乾燥してキセロゲルを形成する。

ゾルは  $0.1 \mu\text{m}$  未満の平均粒度を有する微粒子化固体粒子の液体中のコロイド状分散系である。ゾルの粒子は、元素状態又はイオンもしくは分子の形での、 $10^1 \sim 10^6$  の原子の凝集体からなることができる。ゾルは疎液性又は親液性ゾルとして存在できる。疎液性ゾルは、硫化物ヒドロゾルの場合における如く液体分散媒体に対して相対的に親和性を殆ど有しない。親液性ゾル

( 9 )

ることによつて行う。例えば公開されたヨーロッパ特許出願 (EP-A) 第 0 2 5 4 0 6 6 号、第 0 2 7 7 6 4 6 号及び第 0 3 0 4 1 2 1 号に記載されている如く、焼成前にホスト金属酸化物又は炭酸塩を、乾燥状態で微粒子化シリカの存在下活性剤金属酸化物と混合し、ハロけい酸塩を形成するためそれにホスト金属ハロゲン化合物を加える。乾燥固体の混合は通常乳鉢、ボールミル又はパールミル中で行うが、各成分の非常に均質な分散を生ぜしめることはできない。

本発明の目的は、焼成前のりん光体成分の混合を改良するりん光体の製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、ケイ酸塩構造を有するか又はそれらの構造中にけい酸イオンを含有するりん光体の製造方法を提供することにある。

本発明の特別な目的は、ハロけい酸塩及び混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)光刺激性りん光体を製造する方法を提供することにある。

( 8 )

は、分散した粒子の表面が溶媒、ここでは本発明方法の工程(I)で使用する水に対し認めうる親和性を有するとき得られる。前記ゾル及びその製造法については、例えばニューヨークのエクスポジション・プレス 1978 年発行、ダブリュー・ジェイ・ポピール著、イントロダクション・ツー・コロイド・サイエンス第1版、第145頁~第161頁を参照され度い。

ゲルは、コロイド粒子が中に存在する液体に対して適切な誘引性を有する状態でゾルの凝結によつて得られる。ゲルは一定の剛性を有するが又若干の弾性を有する高液体含有量を有する半固体系である。ゲル化は冷却、分散媒体と自由に混和しうる貧溶媒の添加により、及び/又は電解質の添加により生ぜしめうる。濃縮されたゾルへの電解質の添加は、水和アルミナの場合における如く、分散した物質が十分に溶媒和されるとゲルを生成できる。同様にゲルは、ゼラチン状けい酸を生成させるための強酸とけい酸ナトリウムの間の反応の如き化学反応によつ

( 10 )

ても形成できる。ゲルが収縮し、自然発生的に液体を放出する工程はシネレシスと称される。しばしば高度に微孔性である、乾燥によつて得られた乾燥(除湿)生成物はキセロゲルと称される(前記ダブリュー・ジェイ・ポピールの本の第161頁~第162頁参照)。

本発明の方法は少なくとも部分的にけい酸塩構造を有するか又はそれを含むりん光体の製造の特に好適であり、その構造を作るため、それらの製造工程中で、シリカ( $\text{SiO}_2$ )ゾルを使用し、それは焼成操作前にゲルに変換し、乾燥してその中に他のりん光体成分を均質に分散させたキセロゲルを形成する。

ケイ酸塩なる語は、けい素及び酸素からなるアニオンを含む種々の化合物に適用する。それらの例には、オルソシリケート( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>、ピロシリケート( $\text{Si}_2\text{O}_7$ )<sup>6-</sup>、及びポリシリケートアニオン例えば( $\text{SiO}_3$ )<sub>n</sub><sup>2n-</sup>、( $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ )<sub>n</sub><sup>6n-</sup>及び( $\text{Si}_2\text{O}_6$ )<sub>n</sub><sup>2n-</sup>がある、これらはロンドンのロンドン・グリーン・アンド・カンパニー1955年発行、

(11)

ウム酸塩)を製造するときには少なくとも部分的にハロゲン化物の形で加え、

- (3) 前記媒体に、加熱したとき相当する金属酸化物に分解する塩、水酸化物、酸化物及びハロゲン化物からなる群から選択した少なくとも1種の化学構造での少なくとも1種の活性剤金属を加え、前記活性剤金属を $\text{Ba}^{2+}$ 及び $\text{Ce}^{3+}$ からなる群から選択した少なくとも1員で前記りん光体をドーピングさせ、
- (4) 前記媒体にゾルの形でコロイドシリカを加えるか又はゾルを前記水性媒体中で形成させ、
- (5) 前記水性媒体中で工程(2)、(3)及び(4)の成分を均質混合し、好ましくはその混合を、例えば粉砕又は超音波処理により、ゾルとして存在しない成分の粒度の減少と組合せて行い、
- (6) pHを低下させることによつて混合成分を含むゾルを凝結させてゲルを形成させ、
- (7) ゲルを乾燥してキセロゲルと称させる乾燥生成物を形成させ、
- (8) キセロゲルを微粉砕し、それを焼成してりん

(13)

バリ-バーネット及びシー・エル・ウィルソン著、インオーガニック・ケミストリー-ア・テキストブック・フォア・アドヴァンスト・ステューデントズの第292頁~第294頁に記載されている。

マンガンで活性化されたけい酸塩りん光体の例は公開されたヨーロッパ特許出願(EF-A)第0254066号及び第0277646号に記載されている。

本発明方法は、けい酸塩又は混合けい酸塩-ゲルマニウム酸塩、ハロけい酸塩又は混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)に有利に適用され、下記の工程を含む;

- (1) 水性媒体を用意する、
- (2) 前記媒体に、加熱したとき相当する金属酸化物に分解する塩、水酸化物及び酸化物からなる群から選択した少なくとも1種の化学構造でCa、Sr、Ba、Mg、Cd、Zn及びPbからなる群から選択したホスト金属、及びハロけい酸塩又は混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニ

(12)

ウム酸塩)を製造するときには少なくとも部分的にハロゲン化物の形で加え、

ハロけい酸塩又は混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)を製造するための特に好ましい実施態様においては、ハロゲンイオン例えば $\text{HBr}$ の臭素イオンがりん光体構造の一部を形成できるハロゲン化水素酸の添加によつて工程(6)でpHを低下させる。

焼成段階でホスト金属及び活性剤金属酸化物を形成するために好適な熱分解しうる金属塩には炭酸塩及び修酸塩がある。

キセロゲルを得るためのゲルの乾燥は、例えば噴霧乾燥を適用する熱ガス流例えば空気によつて、又は例えばマグネトロンによつて作られる高周波の電磁波によつて、所望によつては減圧条件下に、オープン中で行うことができる。好適な乾燥温度は110~140℃の範囲である。

本発明によるりん光体製造方法においてキセロゲルに変換しうるゾル及びゲルを形成するの

(14)

に好適なコロイドシリカは、70 nmより小さい平均粒度を有するのが好ましく、更に20 nmより小さいのが好ましい、そしてジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ第60巻(1938年)第309頁～第312頁にエス・ブルナウワー、ピー・エツチ・エメツト及びイー・テラーによつて発表されたBET値法により測定して少なくとも40 ml/g、好ましくは少なくとも200 ml/gの比表面積を有するのが好ましい。

これらの要件を満足するコロイドシリカは例えば西ドイツ国のバイエル・アー・ゲー及び米国のナルコ・ケミカル・カンパニーから市販されている。

特別の実施態様によれば、コロイドシリカは、例えば塩酸を用い、酸媒体中で、ケイ酸エステル、例えばテトラメチルオルソシリケートの加水分解によつて、りん光体成分混合物中でその場で作られる。

りん光体製造における通常の焼成温度は400

(15)

せることにより、例えば水性媒体に工程(1)で添加する前に(Ba, Eu)炭酸塩を形成することによつて行うことができる。共沈澱は例えば水溶性ハロゲン化金属塩の水性溶液に二酸化炭素ガスを導入することによつて行う。

本発明方法は、米国特許出願第07/307277号及び米国継続特許出願第085787号に相当する公開されたヨーロッパ特許出願(EP-A)第0304121号に記載された光刺激性りん光体の製造に特に有用である。

従つて、一つの実施態様において、本発明方法は、ホスト金属としてCa, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn及びPbからなる群から選択した少なくとも1員、ハロゲンとしてCl, Br及びIからなる群から選択した少なくとも1員、及び活性剤(ドーブ剤)として、La, Y, Sc及びEu<sup>3+</sup>を除いたランタニド元素からなる群から選択した少なくとも1員である共ドーブ剤又はナトリウム及び/又はカリウムである前記共ドーブ剤と組合せたEu<sup>3+</sup>を含有するハロシリケートであ

(17)

～1000℃の範囲である。

キセロゲル状態でのりん光体成分の焼成は好ましくは二段階：即ち第一段階で400～500℃の温度範囲で、そして第二段階で700～800℃の温度範囲で行う。

焼成は、活性剤イオンを低酸化状態に還元しなければならないとき、例えばEu<sup>3+</sup>をEu<sup>2+</sup>に変換しなければならないときには還元性ガス雰囲気中で行う。例えば焼成は少しの水素(0.2～5容量%)を含有する窒素の下で行う。冷却中還元性雰囲気を持続する。最良の結果のためには、りん光体試料はその冷却後粉碎し、700～800℃の温度範囲で再焼成する、この焼成も窒素-水素雰囲気中で進行させる。

混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)を製造するとき、出発成分としてGeO<sub>2</sub>の使用は或る程度まで既に水性ゾルのpHを下げる、従つて所望ゲル構造を得るのに少ない酸が必要である。

ホスト金属化合物と活性剤金属化合物との均質予備混合は、炭酸塩としてそれらを共沈澱さ

(16)

る光刺激性りん光体の製造に使用される。

別の実施態様において、本発明方法は、ホスト金属としてCa, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn及びPbからなる群から選択した少なくとも1員、ハロゲンとしてCl, Br及びIからなる群から選択した少なくとも1員、及び活性剤(ドーブ剤)としてLa, Y, Sc及びCe<sup>3+</sup>を除くランタニド元素及びテルビウムからなる群から選択した少なくとも1員である共ドーブ剤又はナトリウム及び/又はカリウムである前記共ドーブ剤と組合せたCe<sup>3+</sup>を含有するハロシリケートである光刺激性りん光体の製造に使用される。

本発明による方法によつて有利に製造される光刺激性りん光体は下記実験式又はその多重実験式の範囲に入る：



式中M及びM'は同じか又は異なり、Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn及びPbからなる群から選択し、

XはCl, Br及びIからなる群から選択した1

(18)

員であり、或いは前記元素の少なくとも2種の混合物であり、

A'はEu<sup>2+</sup>及びCe<sup>3+</sup>からなる群から選択した1員又はそれらの混合物を表わし、

A''はLa、Y、Sc及びランタニド元素からなる群から選択した少なくとも1員を表わし、又はナトリウム及びカリウムの少なくとも1員を表わし、

xは $3.5 > x > 0.5$ の範囲であり、

yは $3.5 > y > 0.5$ の範囲であり、

zは $4.5 > z > 0.1$ の範囲であり、

aは次の関係： $10^{-4} < a / (x + z + a + b) < 10^{-1}$ を満たし、そして

bは次の関係： $0 \leq b / (x + z + a + b) < 5 \times 10^{-2}$ を満たす。

好ましい光刺激性ハロシリケートりん光体の群において、M及びM'はSr及び/又はBaに相当し、x=2、y=1及びz=3である。

前記群において特に好ましいりん光体は下記実験式：

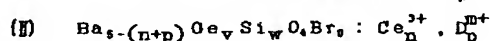
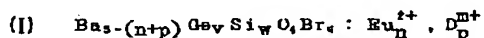
$$(19)$$

強すると推定される。

好ましい光刺激性りん光体はA''のため、ガドリニウム、イットリウム、ランタン、サマリウム及びルテニウムの1種以上を含む。

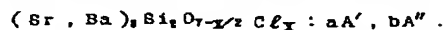
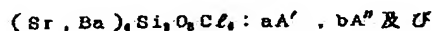
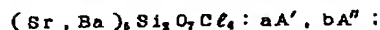
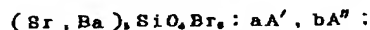
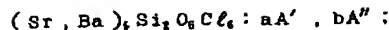
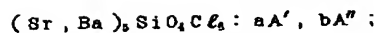
別の実施態様において本発明方法は、ホスト金属としてバリウム、ハロゲンとして臭素、及びドープ剤として、所望によりEu<sup>2+</sup>及びCe<sup>3+</sup>以外の希土類金属イオン、又はNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>又はSr<sup>2+</sup>である少なくとも1種の共ドープ剤(D)又は前記共ドープ剤の少なくとも2種の混合物の存在下におけるEu<sup>2+</sup>及び/又はCe<sup>3+</sup>を含有する混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)である光刺激性りん光体の製造に使用される。

本発明方法により有利に製造される他の光刺激性りん光体は下記実験式(I)又は(II)の範囲にある：



式中vは0より大であり、多くても1に等しく、v+w=1であり、vは好ましくは0.4~0.9

$$(21)$$



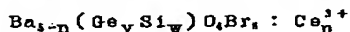
の一つを有する、式中A'はEu<sup>2+</sup>及びCe<sup>3+</sup>からなる群から選択した1員又はそれらの混合物を表わし、A''はLa、L、Sc及びランタニド元素からなる群から選択した少なくとも1員であり、aはA'の原子分率であり、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ の範囲であり、bはA''の原子分率であり、 $0 \sim 5 \times 10^{-2}$ の範囲である。

A'及びA''が異なる元素であるか、及び/又は異なる化学原子価を有するようなドープ剤A'及びA''の混合物の存在はX線照射後強力な光刺激性ルミネセンスを提供する。A''ドープ剤、いわゆる共活性剤はM及びM'上に導入され、電子トラップとして機能を果し、これによつてX線照射(励起)したとき電荷キャリアーの捕捉を増

$$(20)$$

である、nは0.005~0.10の範囲であり、pは0~0.010の範囲であり、DはNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>及びEu<sup>2+</sup>又はCe<sup>3+</sup>以外の希土類金属イオンからなる群から選択した少なくとも1種の共ドープ剤であり、mは1、2又は3である。

本発明により製造される好ましい光刺激性混合ハロ(けい酸塩-ゲルマニウム酸塩)りん光体は下記実験式の範囲内にある：



式中nは0.005~0.10の範囲であり、vは $0 < v \leq 1$ の範囲であり、v+wは1である。

本発明を更に完全に説明するため、下記実施例を限定のためでなく示す。

#### 実施例 1

8.91418の固体臭化バリウムを9mlの水に溶解し、溶液に3.94908の共沈殿したBa、Eu炭酸塩を加えた、炭酸塩中のBa/Euの原子比は0.9925/0.0075であつた。

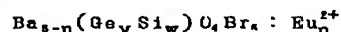
全実施例の後の表Aに示す如く、指示したシ

$$(22)$$



リカ含有量を有する四つのゾル試料を、表 A に示した如くシリカが  $ml/g$  で表面積 (S.A.) 及び  $nm$  の平均粒度 (A.P.S.) を有するような 30 重量 % の水性シリカ分散液を用いて作つた。パールミル中で 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに十分な量の 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次に懸濁液を 65℃ で数時間攪拌し、液体はゲルを形成できた。

ゲルを 130℃ で排気乾燥オープン中で 2 時間乾燥し、粉碎し、2 時間 450℃ で焼成し、次いで温度を 775℃ に上昇し、その温度で更に 2 時間保つた。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 775℃ で 2 時間焼成した。全ての焼成は、水素 - 酸素雰囲気中で行つた。最後に下記実験式：



( $n$  は 0.015 であり、 $v$  は 0 であり、 $w$  は 1 である) を有するりん光体を粉碎してデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放

(23)

$pJ/mm^2/mR$  で表わした変換効率 (C.E. 1)、  
 $pJ/mm^2/mR$  で表わした変換効率 (C.E. 2) 及び  
 $\mu mJ/mm^2$  で表わした刺激エネルギー (S.E.) を測定した。

#### 実施例 2

9 ml の水中の  $BaBr_2$  及び  $Ba/Eu$  炭酸塩の同じ重量に、0.4706 g の  $GeO_2$  を加えたことのみを変えて実施例 1 を繰返した。実施例 1 における如く混合し、焼成した後、材料は  $n$  が 0.015 であり、 $v$  が 0.45 であり、 $w$  が 0.55 である前記実験式を有していた。得られた結果は表 A に示す。

#### 実施例 3

9 ml の水中の  $BaBr_2$  及び  $Ba/Eu$  炭酸塩の同じ重量に 0.7844 g の  $GeO_2$  を加えたことのみを変えて実施例 1 を繰返した。実施例 1 における如く混合し、焼成した後、材料は  $n$  が 0.015 であり、 $v$  が 0.25 であり、 $w$  が 0.75 である前記実験式を有していた。得られた結果を表 A に示す。

(25)

放射線透過写真スクリーン中に混入するためのりん光体粒子を得た。

粉碎したりん光体粉末を、メチルエチルケトンに溶解したセルロースアセトブチレートを含むバインダー溶液中に分散させた。光刺激性りん光体スクリーンを形成するため、得られた分散液をポリエチレンテレフタレートの厚さ 100  $\mu m$  の透明シート上に被覆して 500 g/ml の被覆重量を与えた。かくして得られたりん光体スクリーンを、りん光体のエネルギー貯蔵特性を測定するために使用したい。UV 成分を除くため日光した白色光で照射して残存貯蔵エネルギーを消去した後、スクリーンを一定線量の X 線で照射し、次いで Ne-Ne レーザー光 (633 nm) で刺激を与えた。光検知において、殆どが 5 mm の HOYA B 390 フィルターによつて透過された光のみを記録した。得られた結果については表 A を参照され度い。

公開されたヨーロッパ特許出願 (EP-A) 第 0304121 号に記載されている如くして、

(24)

#### 実施例 4

9 ml の水中に 8.9141 g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490 g の共沈澱した  $Ba, Eu$  炭酸塩を加えた、炭酸塩中の  $Ba/Eu$  の原子比は 0.9925/0.0075 であつた。

シリカ粒子が表 A に示した  $nm$  の平均粒度 (A.P.S.) 及び  $ml/g$  の表面積 (S.A.) を有する 30 重量 % 水性シリカ分散液の 1.65 ml を導入してゾルを形成した。パールミル中で 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65℃ で数時間攪拌し、液体はゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オープン中で 130℃ で約 2 時間乾燥し、粉碎し、2 時間 450℃ で焼成し、次いで温度を 775℃ に上昇させ、その温度で更に 2 時間保持した。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 775℃ で 2 時間焼成した。両焼成は酸素 - 水素 (99.8/0.2 容量) 雰囲気中で行つた。

(26)

最後に下記実験式：



( $n$  は 0.015 であり、 $v$  は 0 であり、 $w$  は 1 である) を有するりん光体を粉砕してデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 5

表 A 中に表 5 で示した種類のシリカを用いて実施例 4 を繰返した。

焼成後、実施例 4 におけるのと同じ実験式を有するりん光体を得た。得られたりん光体粒子をデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーン中に混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 6

表 A 中に表 6 で示した種類のシリカを用いて実施例 4 を繰返した。

焼成後実施例 4 におけるのと同じ実験式を有するりん光体を得た。得られたりん光体粒子を

(27)

9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解した。溶液に 3.9490g の共沈澱した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であつた。

0.1569g の  $\text{GeO}_2$ 、及びシリカ粒子が表 A に示した  $nm$  での平均粒度 (A.P.S.) 及び  $ml/g$  での表面積 (S.A.) を有する 14.5 重量 % の水性シリカ分散液 1.40 ml を導入してゾルを形成した。パールミルで 1 時間混合後、pH を 5 に低下させるのに充分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65℃ で数時間攪拌し、液体はゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オーブン中で 130℃ で約 2 時間乾燥し、粉砕し、2 時間 450℃ で焼成し、次いで温度を 775℃ に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉砕し、再び 775℃ で 2 時間焼成した。両焼成は窒素 - 水素 (99 / 5 容量) 雰囲気中で行った。

最後に下記実験式：

(29)

デジタル計算した放射線透過写真に使用する放射線透過写真スクリーンに混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 7

表 A 中に表 7 で示した種類のシリカを用いて実施例 4 を繰返した。

焼成後実施例 4 におけるのと同じ実験式を有するりん光体を得た。得られたりん光体粒子をデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 8

表 A に表 8 で示した種類のシリカを用いて実施例 4 を繰返した。

焼成後実施例 4 におけるのと同じ実験式を有するりん光体を得た。得られたりん光体粒子をデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 9

(28)



( $n$  は 0.015 であり、 $v$  は 0.15 であり、 $w$  は 0.85 である) を有するりん光体を粉砕してりん光体粒子を得た、これはデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 10

表 A に表 10 で示した種類のシリカを用いて実施例 9 を繰返した。

焼成後実施例 9 におけるのと同じ実験式を有するりん光体を得た。得られたりん光体粒子をデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 11

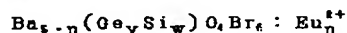
9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490g の共沈澱した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であつた。

(30)

0.3138g の  $\text{GeO}_2$ 、及びシリカ粒子が表 A に示した nm での平均粒度 (A.P.S.) 及び  $\text{cm}^2/\text{g}$  での表面積 (S.A.) を有する 30 重量 % の水性シリカ分散液 1.15 ml を導入してゾルを形成した。パールミルで 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65℃ で数時間攪拌し、液体はゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オーブン中で 130℃ で約 2 時間乾燥し、粉碎し、2 時間 450℃ で焼成し、次いで温度を 775℃ に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 2 時間 775℃ で焼成した。両焼成は窒素-水素 (99/5 容量) 雰囲気中で行った。

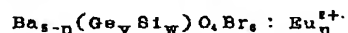
最後に下記実験式：



(n は 0.015 であり、v は 0.30 であり、w は 0.70 である) を有するりん光体を粉碎して、デジタル計算した放射線透過写真に使用する (31)

を再粉碎し、再び 2 時間 775℃ で焼成した。両焼成は窒素-水素 (99/5 容量) 雰囲気中で行った。

最後に、下記実験式：



(n は 0.015 であり、v は 0.45 であり、w は 0.55 である) を有するりん光体を粉碎し、デジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

実施例 13

9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490g の共沈殿した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であつた。

0.4706g の  $\text{GeO}_2$ 、及びシリカ粒子が表 A に示す nm での平均粒度 (A.P.S.) 及び  $\text{cm}^2/\text{g}$  での表面積 (S.A.) を有する 30 重量 % の水性シリカ懸濁液 0.91 ml を導入してゾルを形成した。

(33)

ための放射線透過写真スクリーン中に混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

実施例 12

9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490g の共沈殿した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であつた。

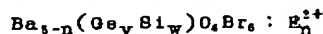
0.4706g の  $\text{GeO}_2$ 、及びシリカ粒子が表 A に示す nm の平均粒度 (A.P.S.) 及び  $\text{cm}^2/\text{g}$  での表面積 (S.A.) を有する 30 重量 % 水性シリカ分散液 0.91 ml を導入してゾルを形成した。パールミル中で 1 時間混合後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65℃ で数時間攪拌し、液体はゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オーブン中で 130℃ で約 2 時間乾燥し、粉碎し、450℃ で 2 時間焼成した、次いで温度を 775℃ に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料 (32)

パールミル中で 1 時間混合後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65℃ で数時間攪拌し、液体はゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オーブン中で 130℃ で約 2 時間乾燥し、粉碎し、2 時間 450℃ で焼成した、次いで温度を 775℃ に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 2 時間 775℃ で焼成した。両焼成は窒素-水素 (99/5 容量) 雰囲気中で行った。

最後に下記実験式：



(n は 0.015 であり、v は 0.45 であり、w は 0.55 である) を有するりん光体を粉碎し、デジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

実施例 14

(34)

表 A に 14 で示した種類のシリカを用いて実施例 13 を繰返した。

焼成後、実施例 13 におけるのと同じ実験式を有するりん光体を得た。得られたりん光体粒子をデジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーン中に混入した。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 15

9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490g の共沈澱した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であった。

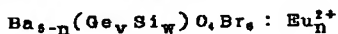
1.48 ml のテトラメチルシリケートを混入してゾルを形成した。パールミル中で 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65 °C で数時間攪拌した、液体はテトラメチルシリケートの加水分解によつてその場で SiO<sub>2</sub> 含有ゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オープン中で 130 °C で約 2 (35)

ールミル中で 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次いで懸濁液を 65 °C で数時間攪拌した、液体はテトラメチルシリケートの加水分解によつてその場で SiO<sub>2</sub> 含有ゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オープン中で 130 °C で約 2 時間乾燥し、粉碎し、450 °C で 2 時間焼成し、次いで温度を 775 °C に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 2 時間 775 °C で焼成した。両焼成は窒素 - 水素 (99 / 5 容量) 雰囲気中で行った。

最後に下記実験式：

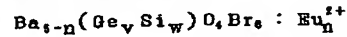


(n は 0.015 であり、v は 0.15 であり、w は 0.85 である) を有するりん光体を粉碎して、デジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

(37)

時間乾燥し、粉碎し、450 °C で 2 時間焼成し、次いで温度を 775 °C に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 2 時間 775 °C で焼成した。両焼成は窒素 - 水素 (99 / 5 容量) 雰囲気中で行った。

最後に下記実験式：



(n は 0.015 であり、v は 0 であり、w は 1 である) を有するりん光体を粉碎し、デジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線写真スクリーンに混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

#### 実施例 16

9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490g の共沈澱した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であった。

0.1569g の GeO<sub>2</sub> 及び 1.25 ml のテトラメチルシリケートを導入してゾルを形成した。パ (36)

#### 実施例 17

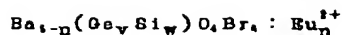
9 ml の水に 8.9141g の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.9490g の共沈澱した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であった。

0.4706g の GeO<sub>2</sub> 及び 0.81 ml のテトラメチルシリケートを導入してゾルを形成した。パールミル中で 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに十分な 10 重量 % 塩酸を懸濁液に加えた。次に懸濁液を 65 °C で数時間攪拌した、液体はテトラメチルシリケートの加水分解によりその場で SiO<sub>2</sub> 含有ゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オープン中で 130 °C で約 2 時間乾燥し、粉碎し、450 °C で 2 時間焼成した、次いで温度を 775 °C に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉碎し、再び 2 時間 775 °C で焼成した。両焼成は窒素 - 水素 (99 / 5 容量) 雰囲気中で行った。

最後に下記実験式：

(38)



( $n$  は 0.015 であり、 $v$  は 0.45 であり、 $w$  は 0.55 である) を有するりん光体を粉砕して、デジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーン中に混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

## 実施例 18

9 ml の水に 8.91419 の固体臭化バリウムを溶解し、溶液に 3.94909 の共沈澱した Ba, Eu 炭酸塩を加えた、炭酸塩中の Ba / Eu の原子比は 0.9925 / 0.0075 であった。

0.62759 の  $\text{GeO}_2$  及び 0.59 ml のテトラメチルシリケートを混入してゾルを形成した。ボールミル中で 1 時間混合した後、pH を 5 に低下させるのに充分な 10 重量% 塩酸を懸濁液に加えた。次に懸濁液を 65 °C で数時間攪拌し、液体はテトラメチルシリケートの加水分解によりその場で  $\text{SiO}_2$  含有ゲルを形成できた。

ゲルを排気乾燥オーブン中で 130 °C で約 2

(39)

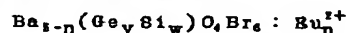
表 A

りん光 体の実 施例	C.E.1	C.E.2	S.E.	C.E.2/ S.E.	ゾル中 の $\text{SiO}_2$ (重量%)	A.P.S. (nm)	S.A. (m/g)
1	1.9	3.9	85	0.05	14.5	5	600
	0.9	2.7	84	0.03	30.0	8	375
	0.04	0.1	24	0.04	40.0	15	200
	0.003	0.02	24	0.01	30.0	50~70	40~60
2	0.9	2.7	49	0.06	14.5	5	600
	1.2	3.0	51	0.06	30.0	8	375
	2.5	7.3	53	0.14	40.0	15	200
	1.4	3.1	45	0.07	50.0	50~70	40~60
3	1.6	5.9	32	0.18	14.5	5	600
	1.3	4.1	40	0.10	30.0	8	375
	1.7	5.5	39	0.14	40.0	15	200
	1.5	5.4	43	0.13	50.0	50~70	40~60
4	7.02	7.5	135	0.05	30	15	300
5	1.69	5.5	449	0.12	30	8	375
6	2.30	6.1	57.7	0.11	30	15	300
7	2.08	3.9	60.0	0.06	30	8	375
8	2.79	8.20	54.5	0.14	14.5	5	600

(41)

時間乾燥し、粉砕し、450 °C で 2 時間焼成した、次いで温度を 775 °C に上昇させ、その温度で更に 2 時間維持した。冷却後りん光体試料を再粉砕し、再び 2 時間 775 °C で焼成した。両焼成は窒素 - 水素 (99 / 5 容積) 雰囲気中で行った。

最後に下記実験式：



( $n$  は 0.015 であり、 $v$  は 0.60 であり、 $w$  は 0.40 である) を有するりん光体を粉砕して、デジタル計算した放射線透過写真に使用するための放射線透過写真スクリーンに混入するためのりん光体粒子を得た。得られた結果を表 A に示す。

(40)

表 A (続き)

りん光 体の実 施例	C.E.1	C.E.2	S.E.	C.E.2/ S.E.	ゾル中 の $\text{SiO}_2$ (重量%)	A.P.S. (nm)	S.A. (m/g)
9	2.79	9.10	50.7	0.18	14.5	5	600
10	3.47	7.40	59.4	0.13	30	8	375
11	2.3	6.50	46.5	0.14	30	8	375
12	1.69	5.20	44.3	0.12	30	15	300
13	2.96	13.0	50.0	0.26	30	8	300
14	2.20	6.80	54.2	0.10	30	15	300
15	2.49	7.10	62.8	0.11	40	-	-
16	1.68	4.50	53.3	0.08	40	-	-
17	0.87	2.80	34.5	0.08	40	-	-
18	1.29	4.10	36.4	0.14	40	-	-

特許出願人

アグファ・グヴェルト・ナー  
ムロゼ・ベンノートチャップ

代理人

安達光雄

同

安達

智

(42)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**